

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«Харківський політехнічний інститут»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до виконання лабораторної роботи
«Електролітичне міднення»

для студентів спеціальності
161 «Хімічні технології та інженерія»
денної та заочної форм навчання

Затверджено
редакційно-видавничою
радою університету,
протокол № 2 від 24.05.2018 р.

Харків
НТУ «ХПІ»
2019

Методичні вказівки до виконання лабораторної роботи “Електролітичне міднення” для студентів спеціальності 161 “Хімічні технології та інженерія” денної та заочної форм навчання / Уклад. С. А. Лещенко, В. М. Артеменко, С. Г. Дерібо. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2019.– 25 с.

Укладачі С. А. Лещенко, канд. техн. наук, доц. НТУ «ХПІ»
 В. М. Артеменко, канд. техн. наук, доц. НТУ «ХПІ»
 С. Г. Дерібо, канд. техн. наук, доц. НТУ «ХПІ»

Рецензент Б. І. Байрачний, докт. техн. наук, проф. НТУ «ХПІ»

Кафедра технічної електрохімії

ВСТУП

Мідь є електропозитивним металом ($E_{0_{Cu^{2+}/Cu}} = +0,34 \text{ В}$), тому мідні покриття відносно сталевій основи ($E_{0_{Fe^{2+}/Fe}} = -0,44 \text{ В}$) є катодними, вони не здатні забезпечити електрохімічний захист сталевих деталей від корозії і захищають її тільки механічно й за відсутності пор. При наявності наскрізних пор і вологи утворюються корозійні пари, в яких розчинним електродом (анодом) є сталева основа, в результаті чого з'являються виразки під покриттям, що призводять до його відшарування. Велика різниця потенціалів міді та заліза спричиняє високу швидкість корозії заліза.

Твердість мідних покриттів є невисокою, вона становить близько 2,5–3,0 ГПа. Осади мають низький питомий електричний опір. Осади міді пластичні, мають низькі внутрішні напруги, що не перевищують 10-50 МПа.

Мідь є нестійкою в хімічному відношенні – на повітрі у вологій атмосфері легко окиснюється, в присутності сірчистих сполук швидко вкривається сірим або темно-коричневим нальотом сульфіду міді CuS . При взаємодії з вуглекислими сполуками окиснюється, темніє, поступово вкривається зеленим нальотом основних карбонатів $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. З цієї причини мідні покриття практично не використовуються як самостійні без додаткової обробки. Виняток становлять художні і деякі технічні вироби, що піддаються електрохімічному мідненню з наступним поліруванням до дзеркального блиску й додатковим захистом поверхні (органічними плівками, лаком, гідрофобними сполуками, тощо).

Мета роботи – ознайомлення з процесом електролітичного міднення та вивчення впливу складу електроліту на властивості мідних покриттів, розсіювальну здатність електроліту, його продуктивність.

1 ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПОЛОЖЕННЯ

1.1 Застосування мідних покриттів

Мідні покриття застосовуються:

1) Як підшар у багатошарових захисно-декоративних та функціональних покриттях (наприклад, Cu–Ni–Cr) на виробах зі сталі, цинкових і алюмінієвих сплавах завдяки пластичності мідних покриттів, відсутності великих внутрішніх напружень, міцному зчепленню з основою та з іншими покриттями.

2) Для полегшення пайки, оскільки низькотемпературні олов'яно-свинцеві припої здатні добре змочувати мідь під час пайки, що сприяє утворенню паяних з'єднань необхідної міцності, електропровідності та герметичності.

3) Для місцевого захисту окремих ділянок сталевих деталей при цементації, азотуванні, боруванні та інших дифузійних процесах, оскільки мідь запобігає дифузії відповідних елементів в основу.

4) Для покриття поверхні заготовок, які піддаються глибокій витяжці, завдяки тому, що висока пластичність мідного шару дозволяє підвищити продуктивність процесу формоутворення деталей.

5) Для створення електростатичних немагнітних екранів з подальшим захистом шаром нікелю, оскільки мідь має слабкі діамагнітні властивості.

6) Для нарощування товстих шарів в гальванопластиці при виготовленні безшовних трубки складного перетину, мідних сіток, зняття металевих копій з художніх виробів, завдяки можливості отримання ненапружених пластичних покриттів міді значної товщини.

Застосування мідних покриттів також може бути обумовлено такими властивостями міді, як:

- висока електрична провідність, оскільки за питомим електричним опором мідь поступається лише сріблу ($\rho_{\text{Cu}}=1,72 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, $\rho_{\text{Ag}}=1,6 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$);
- високий коефіцієнт тертя;
- невисока твердість мідних покриттів (твердість за Брінелем мідних покриттів, одержаних з кислих електролітів, складає $60\text{--}80 \text{ кГ/мм}^2$, а покриттів, одержаних з ціанідних електролітів – $120\text{--}150 \text{ кГ/мм}^2$).

Товщина мідних покриттів в залежності від їх призначення змінюється в широких межах:

- підшар під покриття сріблом та золотом сталевих деталей – $0,3\text{--}0,5 \text{ мкм}$;
- підшар у багат шарових захисно-декоративних покриттях – $9\text{--}36 \text{ мкм}$;
- підшар під пайку – $6\text{--}36 \text{ мкм}$;
- з метою зменшення перехідного опору – $9\text{--}30 \text{ мкм}$;
- для захисту від цементації, азотування тощо – $10\text{--}50 \text{ мкм}$;
- для деталей, що піддаються глибокій витяжці – $9\text{--}24 \text{ мкм}$;
- в гальванопластиці – понад 100 мкм .

1.2 Електроліти міднення

Мідні покриття одержують з електролітів на основі простих гідратованих іонів (кислих) або з комплексних електролітів.

До кислих електролітів міднення відносять сульфатні, борфторидні, сульфаматні, нітратні, сульфонатні, хлоридні та ін.

Найбільше поширення мають *сульфатні* електроліти. До складу сульфатних електролітів входять сульфат міді та сульфатна кислота. Мідь

у сульфатних електролітах міститься у вигляді іонів Cu^{2+} , які розряджаються на катоді згідно з реакцією:



Водень на катоді не відновлюється, бо осадження міді відбувається при позитивних потенціалах.

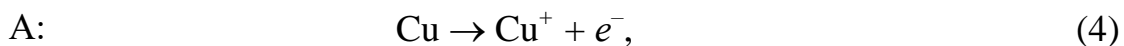
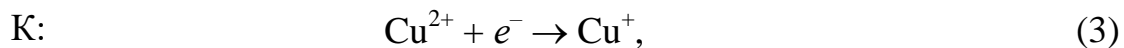
Одночасно в розчині присутні іони одновалентної міді внаслідок реакції диспропорціювання:



Константа рівноваги цієї реакції становить $k_p = 10^{-6}$, тобто рівноважна концентрація іонів Cu^+ приблизно в 1000 разів менша за концентрацію Cu^{2+} . Якщо концентрація Cu^+ підвищується, рівновага реакції (2) зміщується в бік утворення іонів Cu^{2+} , внаслідок чого металева мідь випадає в осад у вигляді порошку.

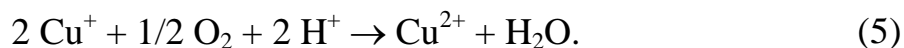
Реакція (2) відбувається більш інтенсивно при недостатньому вмісті сульфатної кислоти в електроліті [5]. В таких умовах може відбуватись гідроліз солі одновалентного металу з випадінням дрібних частинок гідрооксиду або оксиду міді (I).

Іони Cu^+ в розчині можуть утворюватись за рахунок побічних катодної та анодної реакцій при низьких густинах струму:



Для перешкодження реакціям (3) і (4) катодні та анодні густини струму повинні бути не нижчими, ніж $1\text{--}2 \text{ А/дм}^2$.

При оптимальній кислотності та в присутності кисню відбувається окиснення сполук одновалентної міді:



Сульфатна кислота виконує такі функції в кислому електроліті міднення:

- збільшує електропровідність електроліту;
- дещо збільшує катодну поляризацію відновлення міді, внаслідок чого утворюються більш дрібнокристалічні осади;
- запобігає гідролізу сульфату міді;
- перешкоджає накопиченню в електроліті надлишкової кількості іонів Cu^+ .

Проте занадто високі концентрації сульфатної кислоти зменшують розчинність сульфату міді, що може позначитися на припустимих робочих густинах струму і викликати кристалізацію солі, особливо в прианодному шарі.

Найбільш поширеними є сульфатні електроліти міднення, що містять ($\text{г} \cdot \text{дм}^{-3}$):

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	150–250,
H_2SO_4	50–70.

Режим електролізу:

Температура T , $^{\circ}\text{C}$	18–40,
Катодна густина струму $j_{\text{к}}$, $\text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$	0,5–2,0.

Для отримання блискучих осадів міді до електроліту вводять поверхнево-активні речовини (ПАР). Найбільшого ефекту досягають при використанні аніоноактивних або неіоногенних ПАР, які адсорбуються на поверхні катоду. Використання деяких блискоутворюючих добавок сприяє зменшенню пористості покриттів, завдяки чому їх товщина в багат шарових захисно-декоративних покриттях може бути зменшена на 25–30 %.

Додавання іонів Cl^- (в кількості $0,03\text{--}0,07 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$, в інших електролітах $0,09\text{--}0,15 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$) дещо підвищує швидкість відновлення міді [5]. Додавання до сульфатного електроліту $8\text{--}10 \text{ мл/л}$ етилового спирту сприяє попередженню утворення одновалентних іонів міді. Введення препарату ОС-20 зменшує швидкість відновлення міді. Додавання 10 мл/л ізобутилового спирту позитивно впливає на якість покриттів за рахунок зменшення поверхневого натягу на межі метал-електроліт.

Перемішування сульфатних електролітів міднення стислим повітрям або рухом катодних штанг дозволяє збільшити катодну густину струму до $3\text{--}4 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$ і більше.

Кислі електроліти міднення мають два суттєвих недоліки:

- 1) порівняно низьку розсіювальну здатність (в електроліті, що містить $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O} - 200 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ та $\text{H}_2\text{SO}_4 - 50 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ вона складає $19\text{--}21 \%$ [6]);
- 2) неможливість безпосереднього міднення електронегативної основи (залізо, цинк, алюміній та їх сплави).

Суттєвого збільшення розсіювальної здатності можна досягти зміною співвідношення концентрацій міді сульфату та сульфатної кислоти в електроліті. В електроліті, що містить ($\text{г}\cdot\text{дм}^{-3}$)

$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	80,
H_2SO_4	200,

розсіювальна здатність досягає $28\text{--}32 \%$ [6], але внаслідок зменшення концентрації іонів міді зменшується гранична катодна густина струму, тож робоча катодна густина струму не може перевищувати $2 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$.

Введення в електроліт $0,012\text{--}0,024 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ бензотриазолу збільшує розсіювальну здатність до $49\text{--}52 \%$, підвищує блиск покриттів, але збільшує їх хрупкість та погіршує зчеплення зі сталевною основою [5].

В електроліті блискучого міднення, що містить NaCl та композицію «Лімеда-ЛТ», розсіювальна здатність, визначена за допомогою комірки

Хулла, майже не поступається пірофосфатним електролітам і становить 35–40 % [5].

Осадження мідних покриттів з сульфатних електролітів безпосередньо на сталеву основу можливе при додаванні в електроліт спеціальних композицій (наприклад, «Екомет М2», «Екомет М24» та ін.). Той самий результат можна отримати й за рахунок використання періодичного струму, однак такий метод на практиці використовується обмежено через складність процесу. Крім того, для осадження мідних покриттів на сталеву основу рекомендують використовувати підшар нікелю товщиною 0,3–0,5 мкм або підшар міді, нанесений з комплексного електроліту.

За ступенем наводнювання сталевій основі електроліти міднення розташовують в ряд:

сульфатні < пірофосфатні < амікатні < ціанідні < етилендіамінові

Для запобігання цьому негативному явищу використовують інгібітори наводнювання сталі (ОП–7, ОП–10, «Прогрес», пара-толуїдін) або реверсування постійного струму.

Як аноди використовують гарячекатану або холоднокатану мідь марок М1 (99,9 %) та АМФ (містить мідь – від 99,8 %, фосфор – 0,03–0,16 %) товщиною від 2 до 15 мм плоскої або циліндричної форми, а також кулеподібні аноди зі сплаву марки АМФ діаметром 15–60 мм, які завантажують в титанові кошики.

Для осадження мідних покриттів значної товщини доцільно використовувати *борфторидні* або *кремнійфторидні* електроліти. Розсіювальна здатність таких електролітів така ж, як сульфатних, але швидкість осадження покриттів значно вища, оскільки катодна густина струму може досягати від 2 до 10–30 А·дм⁻² навіть при кімнатній температурі. Можливість використання таких значних густин струму

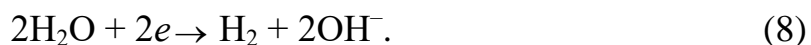
пояснюється високою розчинністю борфторидів та кремнефторидів міді, завдяки чому концентрації $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ та CuSiF_6 в електролітах досягають $450 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ та $300 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ відповідно.

Серед *комплексних* електролітів міднення найбільш відомі ціанідні, пірофосфатні, оксалатні, амікатні, етилендіамінові, а також електроліти на основі полілігандних пірофосфатно-сульфосаліцилатних, пірофосфатно-амікатних, пірофосфатно-цитратних комплексів. Найбільш широкого промислового використання знаходять ціанідні, пірофосфатні та полілігандні електроліти.

Ціанідні електроліти характеризуються найбільшою розсіювальною здатністю та дрібнокристалічною структурою покрить. Мідь у ціанідних електролітах міститься у вигляді комплексних сполук $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ або $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ ($K_{\text{H}} = 10^{-24} \dots 10^{-28}$). Завдяки такій міцності комплексів потенціал міді в ціанідних розчинах зсувається в електронегативний бік на 0,9–1,2 В, що робить неможливим контактне витіснення міді на сталі. Окрім основних компонентів (комплексоутворювача CuCN та ліганду NaCN), до складу електроліту входить луг (NaOH або KOH), який поліпшує електропровідність та запобігає гідролізу ціанідних солей. Небажаним продуктом гідролізу є синильна кислота HCN , яка може утворюватися за реакцією:

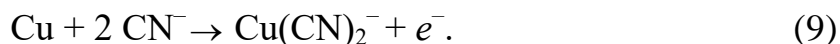


Процес ціанідного міднення супроводжується високою катодною поляризацією, яка зростає з підвищенням концентрації вільного ціаніду зі зменшенням вмісту міді в розчині. На катоді відбуваються реакції:



Катодний вихід міді за струмом в ціанідних електролітах становить 60–70 %.

Мідні аноди розчиняються з утворенням ціанідних комплексів:



Для запобігання пасивації анодів в електроліті повинен бути надлишок вільного ціаніду. З тією ж метою до електроліту додають солі винної кислоти ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ або $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) або роданід амонію NH_4CNS . Склади ціанідних електролітів міднення наведені у таблиці 1 (№ 3, № 4). Головним недоліком ціанідних електролітів є їх надмірна токсичність.

Більшість комплексних електролітів значно поступаються ціанідним. На нашу думку, найбільшою мірою вимогам до якості покрить та розсіювальної здатності відповідає полілігандний електроліт міднення (таблиця 1, електроліт №5).

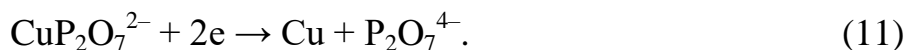
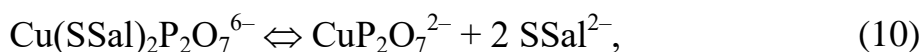
Компоненти полілігандного електроліту мають таке призначення:

- *мідь сульфатна п'ятиводна* $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – основний компонент, комплексоутворювач;
- *калій пірофосфорнокислий* $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – основний компонент, ліганд;
- *натрій сульфосаліциловокислий* – додатковий ліганд.

Мідь у цьому електроліті знаходиться у вигляді змішаних пірофосфатно-сульфосаліцилатних комплексів складу:



Механізм відновлення міді з полілігандного електроліту включає сповільнену хімічну стадію, яка передує стадії розряду:



Таблиця 1 – Електроліти міднення

Компоненти електроліту, режим осадження	Електроліти (г/дм ³)				
	Кислий		Ціанідний		Полі-лігандний
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
CuSO ₄ ·5H ₂ O	150–250	180–220	–	–	60–90
H ₂ SO ₄	50–70	45–65	–	–	–
Блискоутворювач Лімеда Л-2А	–	4–6	–	–	–
CuCN	–	–	20–30	40–60	–
NaCN	–	–	5–10	10–15	–
NaOH	–	–	5–10	10–15	–
NH ₄ CNS	–	–	–	10–15	–
Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆	–	–	–	3–10	–
K ₄ P ₂ O ₇	–	–	–	–	300–330
Натрій сульфо-саліциловокислий	–	–	–	–	25–35
Катодна густина струму, А/дм ²	1–6	0,8–6,0	0,3–2	1,0–3,5	0,5–2,0
Температура, °С	25–45	20–30	15–55	50–60	18–50
pH	–	–	–	–	8–9

Таким чином, розряд змішаних комплексів міді характеризується сповільненістю двох стадій – хімічної та електрохімічної.

Завдяки цьому катодна реакція супроводжується значною перенапругою і поляризованістю, що забезпечує одержання дрібно-кристалічних, рівномірних за товщиною покриттів. Групи сульфосаліцилату, які з'являються внаслідок хімічної стадії в прикатодному шарі, сприяють

формуванню напівблискучих осадів міді. Наявність додаткового ліганду покращує також розчинення мідних анодів.

Для того, щоб повністю виключити контактний обмін, завантаження деталей у полілігандний електроліт здійснюють під струмом (густина струму дорівнює робочій).

1.3 Дефекти покриттів при мідненні [7]

Таблиця 2 – Дефекти покриттів, причини та способи усунення

Проблеми, дефекти покриття	Причини виникнення	Способи усунення
1	2	3
<i>В кислих електролітах</i>		
Крупнокристалічний осад, кристалізація сульфату міді на анодах та на дні ванни	Висока концентрація іонів міді в електроліті	Розбавити електроліт
Рихлий та губчастий осад міді	Надлишок кислоти при низькій концентрації міді	Корегувати електроліт
	Завищена катодна густина струму	Зменшити густину струму або ввести перемішування
	Мала міжелектродна відстань	Збільшити відстань між анодами та деталями
Погане зчеплення покриття з основою	Погана підготовка поверхні (знежирення та/або активація)	Перевірити якість знежирення та активації

Продовження табл. 2

1	2	3
	Забруднення мастилами промивної води або ванн підготовки поверхні	Перевірити ванни на присутність масляних забруднень
	Виділення контактної міді внаслідок малої товщини підшару нікелю або завантаження деталей без струму	Збільшити товщину підшару нікелю та завішувати деталі під струмом
Шорсткість мідного осаду	Забруднення електроліту механічними домішками	Відфільтрувати електроліт
	Шлам на анодах	Здійснити чистку анодів
Крупнокристалічний рихлий осад міді на заглиблених ділянках поверхні деталей	Мала концентрація кислоти в електроліті	Додати кислоту згідно з результатами аналізу
	Низька катодна густина струму	Збільшити густину струму
	Забруднення електроліту органічними домішками	Обробити електроліт перекисом водню та відфільтрувати через активоване вугілля
Блискучі та темні смуги на поверхні покриття	Забруднення електроліту органічними домішками	Обробити електроліт перекисом водню та відфільтрувати через активоване вугілля
	Забруднення електроліту домішками важких металів	Проробити електроліт струмом

Закінчення табл. 2

1	2	3
<i>В ціанідних електролітах</i>		
На катоді бурхливе виділення водню, мідь відновлюється в незначній кількості	Надлишок вільного ціаніду	Відкорегувати електроліт
Поверхня анодів блискуча	Мала концентрація міді в електроліті	Відкорегувати електроліт
Піттинг у вигляді грушоподібних крапок або білястих смуг на окремих ділянках поверхні деталей	Забруднення електроліту органічними домішками	Відфільтрувати електроліт через активоване вугілля
Мала швидкість осадження міді, але колір міді гарний	Мала концентрація міді в електроліті	Відкорегувати електроліт
Покриття темно-червоного кольору	Завищена катодна густина струму	Зменшити катодну густину струму
Покриття темне, рихле, крупнозернисте зі здуттями	Низьке значення рН електроліту	Визначити рН та додати NaOH
Осад солей білого, сірого та сіро-зеленого кольору на анодах	Мала поверхня анодів	Збільшити поверхню анодів
	Нестача в електроліті струмопровідних компонентів	Додати NaOH або Na ₂ CO ₃
Велика поруватість та шорсткість покрить	Надлишок карбонатів в електроліті	Розбавити електроліт та додати ціанід міді
	Низьке значення рН електроліту	Визначити рН та додати NaOH
	Забруднення електроліту механічними домішками	Відфільтрувати електроліт
Погане зчеплення покриття з основою	Незадовільна підготовка поверхні	Перевірити якість знежирення та активації
	Надлишок вільного ціаніду	Додати ціанід міді

Запитання для самоконтролю

1. Яким чином мідні покриття забезпечують захист сталевій основі від атмосферної корозії?
2. В чому доцільність використання підшару міді в багатошарових захисно-декоративних покриттях?
3. Які вимоги висувають до мідних покриттів, призначених для захисту поверхні сталевих деталей від науглецювання в процесі цементації?
4. Які переваги мідних покриттів сприяють їх широкому застосуванню в гальванопластиці?
5. Які переваги та недоліки притаманні сульфатним електролітам міднення?
6. Які електроліти міднення можуть застосовуватись в кулонометрії? Чому?
7. Які побічні реакції можуть відбуватись на катоді та на аноді в сульфатному електроліті міднення?
8. Внаслідок чого в розчині сульфатного електроліту міднення може утворюватись осад? Як цьому запобігти?
9. Яку функцію виконує сульфатна кислота в кислому (сульфатному) електроліті міднення?
10. До яких наслідків може призвести недостача або надлишок сульфатної кислоти в кислому (сульфатному) електроліті міднення?
11. Які додаткові компоненти вводять до складу сульфатних електролітів міднення і з якою метою?
12. До яких наслідків призводить підвищення температури та перемішування сульфатного електроліту міднення?
13. Який спосіб перемішування сульфатного електроліту міднення (стислим повітрям або рухом катодних штанг) має більший позитивний ефект і чому?

14. Яким чином можна покращити розсіювальну здатність сульфатного електроліту міднення?
15. Які причини поганого зчеплення мідних покриттів, осаджених з сульфатних електролітів, зі сталевою основою?
16. Які заходи дозволяють покращити зчеплення мідного покриття зі сталлю?
17. Які аноди використовують у ваннах міднення?
18. Які переваги та недоліки борфторидних та кремнійфторидних електролітів міднення?
19. Які переваги та недоліки характерні для ціанідних електролітів міднення?
20. Які переваги та недоліки характерні для полілігандних (пірофосфатно-сульфосаліцилатних) електролітів міднення?
21. Яким чином виправити дефекти мідного покриття, спричинені забрудненням електроліту органічними домішками?
22. До яких наслідків може призвести накопичення у сульфатних електролітах міднення іонів важких металів?
23. Про які проблеми може свідчити утворення блиску на поверхні анодів у ціанідних електролітах міднення?
24. До яких наслідків може призвести відхилення концентрацій основних компонентів ціанідного електроліту міднення від рекомендованого діапазону?
25. До яких наслідків може призвести відхилення режиму міднення в ціанідних електролітах від рекомендованого?

2 ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

2.1 Завдання для виконання роботи

Варіант завдання вказує викладач.

Варіант 1. Вивчити вплив катодної густини струму на якість мідних покриттів. Встановити інтервал робочих густин струму. Досліди проводити в електролітах № 1, № 2 або № 5 (таблиця 1). Для електролітів № 1 і № 2 досліди проводити при густинах струму 1, 3, 5 А/дм², для електроліту № 5 – при 0,8; 1,2; 1,6; 2,0 А/дм².

Варіант 2. Нанести мідне покриття на сталеву деталь. Електроліт міднення та режим осадження вибрати серед запропонованих у таблиці 1 (крім № 3 та № 4). Товщина покриття – 21–24 мкм.

Провести контроль міцності зчеплення та поруватості одержаного покриття.

Методика контролю поруватості мідного покриття наведена в додатку А.

Варіант 3. Отримати захисно-декоративне мідне покриття “під золото” на деталі:

- а) зі сталі,
- б) з міді або латуні.

Вибрати електроліт міднення з числа наведених у таблиці 1.

Тонування покриття здійснити з розчину, склад якого та режим обробки наведені в додатку Б.

Варіант 4. Осадити блискуче мідне покриття товщиною 21 мкм на сталеву деталь. Запропонувати спосіб уникнення контактного обміну.

Провести контроль міцності зчеплення, поруватості та ступеню блиску.

Контроль поруватості здійснити за допомогою розчину, наведеного у додатку А.

Варіант 5. Провести порівняльну оцінку розсіювальної здатності двох електролітів міднення:

- на основі простих гідратованих іонів міді (таблиця 1, електроліт № 1 або № 2);

- на основі комплексних іонів міді (таблиця 1, електроліт № 5).

Розсіювальну здатність визначити за допомогою методу Філда або Хулла.

Електроліз вести в обох електролітах при однаковій густині струму.

Тривалість електролізу повинна забезпечувати осадження покриття середньою товщиною 10 мкм.

2.2 Методика виконання роботи

Мідні покриття наносять на металеві зразки розміром 20x25 мм, виготовлені зі сталі, міді або латуні.

Електроліз проводять з використанням установки, принципова схема якої наведена у додатку В. Необхідну силу струму встановлюють за допомогою реостата.

Підготовка поверхні зразків до електролізу полягає в їх зачищенні наждаковим папером, знежиренні та травленні. Промиті і висушені зразки зважують на аналітичних вагах.

Після електролізу зразки з покриттям ретельно промивають, сушать та знову зважують.

Далі, якщо це передбачено варіантом завдання, проводять контроль якості, тонування тощо. Видалення неякісних мідних покриттів здійснюється у розчинах, наведених у додатку Г.

2.3 Результати дослідів та їх обговорення

Виходячи з маси покриття, розраховують його товщину та швидкість нарощування.

Порівнюють зовнішній вигляд покрить, їх властивості, розсіювальну здатність електролітів тощо.

Результати експериментів заносять до таблиці 4.

2.4 Висновки

На основі аналізу одержаних результатів треба висловити власну думку про електроліти, що досліджувались у роботі, щодо якості покрить, ефективності електролітів та запропонувати область їх застосування.

2.5 Оформлення роботи

В оформлення роботи необхідно включити:

- 1) назву роботи;
- 2) мету роботи;
- 3) основні теоретичні положення;
- 4) завдання на проведення експерименту;
- 5) методику проведення експерименту (з описом обраної технології підготовки поверхні і нанесення покриття);
- 6) розрахункові формули;
- 7) безпосередньо розрахунки та їх результати у вигляді таблиць та/або графіків;
- 8) висновок (аналіз одержаних результатів).

Звіт повинен бути оформлений на аркушах паперу формату А4 або аркушах зошита в клітинку відповідно до СТЗВО-ХІІІ-3.01-2018 «Текстові документи у сфері навчального процесу. Загальні вимоги до виконання».

Таблиця 4 – Результати експериментів в електролітах міднення

Параметри, що досліджувались	Назва електроліту	
Сила струму I, А		
Напруга на електролізері E, В		
Температура електроліту T, °C		
Катодна густина струму j_k , А·дм ⁻²		
Тривалість електролізу τ , хв.		
Маса катода до електролізу m_0 , г		
Маса катода після електролізу m_1 , г		
Маса осадженого металу Δm , г		
Розрахована середня товщина покриття $\delta_{\text{сер}}$, мкм		
Швидкість осадження покриття $V_{\text{ос}}$, мкм·хв ⁻¹		
Поруватість		
Розсіювальна здатність		
Зовнішній вигляд покриття		
Міцність зчеплення		

Список літератури

1. Якименко Г. Я. Технічна електрохімія. Ч. 3. Гальванічні виробництва: Підручник / Г. Я. Якименко, В. М. Артеменко; за ред. Б. І. Байрачного. – Харків: НТУ «ХПІ», 2006. – 272 с.
2. Дасоян М.А. и др. Технология электрохимических покрытий. – Ленинград: Машиностроение, 1989.
3. Металловедение покрытий. / И. М. Ковенский, В. В. Поветкин — Москва: «СП Интермет Инжиниринг», 1999. – 296 с.
4. Попилов Л.Я. Советы заводскому технологу. Справочное пособие. – Ленинград: Лениздат.– 1975.– 264с.
5. Грилихес С.Я., Тихонов К.И. Электролитические и химические покрытия. Теория и практика.– Ленинград: Химия.– 1990.– 288 с.
6. Космодамианская Л.В. Влияние органических добавок на свойства электролита и осадков при осаждении меди из сульфатных электролитов / Л. В. Космодамианская, Л. Н. Солодкова, Ю. В. Акимина, Ю. В. Дубинина. Тезисы докладов международной конференции «Покрытия и обработка поверхности». Москва: Центр Международной торговли, 15-17 марта 2005 г.
7. Беленький М.А. Электроосаждение металлических покрытий. Справ. изд. / Беленький М.А., Иванов А.Ф.– Москва: Металлургия.– 1985.– 288 с.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

Контроль поруватості покрить

При проведенні контролю поруватості мідних покрить на сталевій основі використовують розчин складу (г·дм⁻³):

калій гексаціаноферат (III) $K_3Fe(CN)_6$	—	3,
натрій хлористий NaCl	—	10.

Контроль здійснюють методом накладення фільтрувального паперу, змоченого цим розчином. Папір щільно накладають на зразок з покриттям і тримають 5 хв, після чого папір з відбитками пор у вигляді синіх цяток знімають і підраховують кількість цяток у перерахунку на площину 1 см².

ДОДАТОК Б

Електрохімічне тонування мідних покрить “під золото”

Склад розчину, г/дм³:

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	30–45
NaOH	18–30
$K_2C_4H_4O_6$	25–30

Режим електролізу:

катодна густина струму —	0,015–0,02 А/дм ² ;
тривалість обробки —	1–10 хв.

ДОДАТОК В

Принципова електрична схема установки для осаждения покрытий

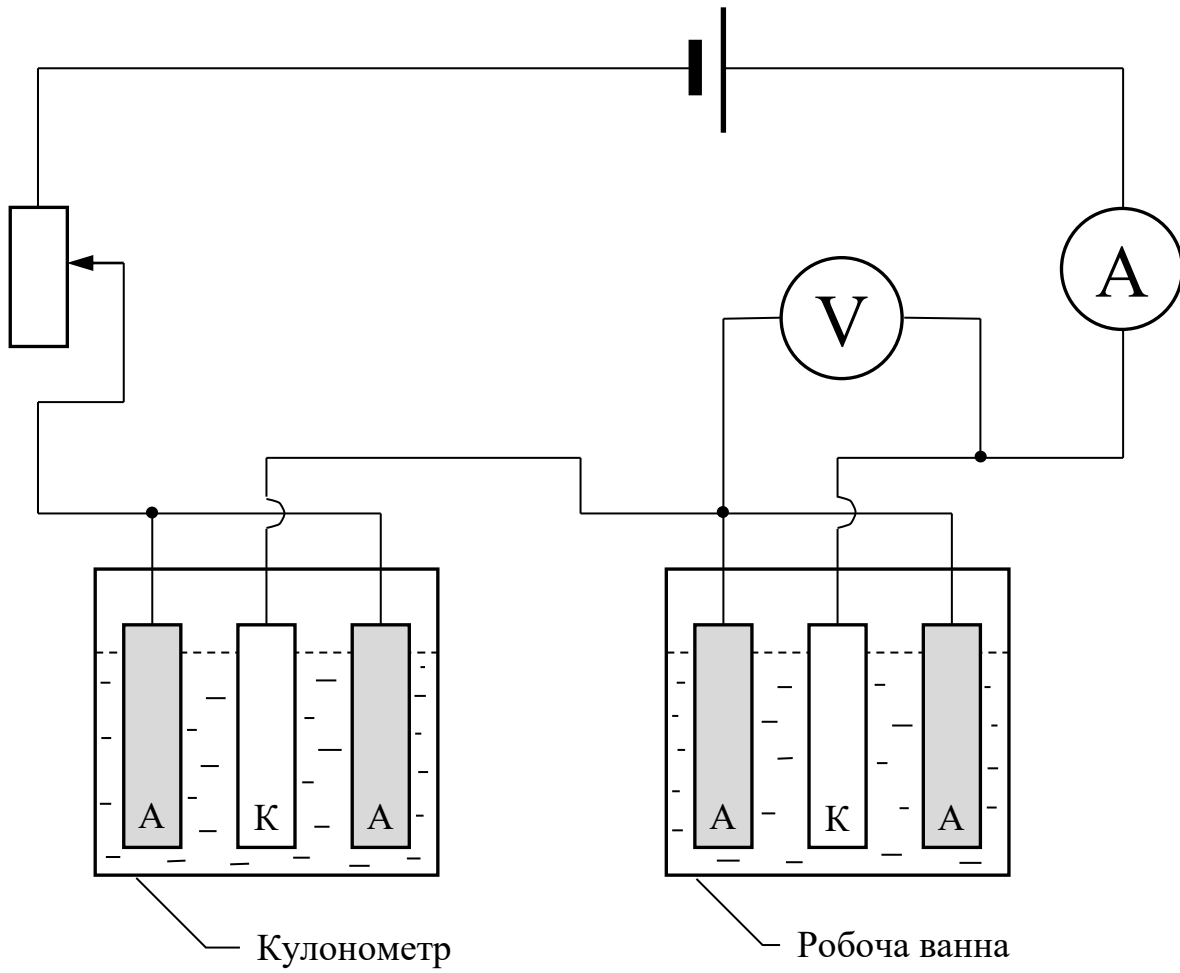


Рисунок В1

ДОДАТОК Г

Видалення неякісних мідних покриттів

Основа	Склади розчинів (г·дм ⁻³) та режими
Сталь	NaCN – 90, NaOH – 15. Т = 18–25 °С, Е = 6 В. Обробка на аноді, катоди сталеві. При видаленні товстих покриттів $E \leq 2$ В для запобігання піттингу. Можливе також хімічне видалення, але з меншою швидкістю
Сталь	а) CrO ₃ – 250. Т = 20 °С, $j_a = 5$ А·дм ⁻² . б) CrO ₃ – 250–300, (NH ₄) ₂ SO ₄ – 100–120. Т = 18–25 °С.
Сталь	NaNO ₃ – 180. Т = 20 °С, $j_a = 2$ А·дм ⁻² .
Сталь	K ₂ Cr ₂ O ₇ – 2–10, NaNO ₃ – 80–100. рН = 7–8. Т = 18–25 °С, $j_a = 1–2$ А·дм ⁻² .
Сталь	KNO ₃ – 20 % (ваг.), CH ₃ COOH.
Сталь	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ – 35 % (ваг.), NH ₄ OH – надлишок. Т = 25 °С, швидкість зйому 80–150 мкм·год ⁻¹ .
Сталь	NH ₄ OH – 330 мл·дм ⁻³ , Na ₂ S ₂ O ₇ (натрію піросульфат) – 70.
Сталь	H ₃ PO ₄ – 85–90 % (об.), CuSO ₄ – 1. Т = 65 °С. $j_a = 20$ А·дм ⁻² .
Сталь, Ni, Zn	CrO ₃ – 480–500, H ₂ SO ₄ – 50–60. а) Т = 20 °С (швидкість зйому 50 мкм·год ⁻¹). б) Т = 70 °С (швидкість зйому 300 мкм·год ⁻¹).
Zn	CrO ₃ – 200–260, H ₂ SO ₄ – 2–2,6. Т = 20–25 °С. Змінний струм $j = 7–14$ А·дм ⁻² , Е = 6–12 В.
Zn, Mg	Na ₂ S·9H ₂ O – 125. Т = 20 °С, Е = 2 В. Обробка на аноді
Сталь, Zn, Mg	NaOH – 98, S (сірка елементарна) – 150. Т = 85–95 °С. Швидкість видалення 20–30 мкм за 2–5 хв. Покриття перетворюється в сульфід міді CuS, який видаляють струменем води та у розчині 120 г·дм ⁻³ NaCN. Перед використанням розчин кип'ятити 30 хв. до повного розчинення сірки.
Al	HNO ₃ (конц.)

Навчальне видання

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до виконання лабораторної роботи “Електролітичне міднення”
для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»
денної та заочної форм навчання

Укладачі ЛЕЩЕНКО Сергій Анатолійович
 АРТЕМЕНКО Валентина Мефодіївна
 ДЕРІБО Світлана Германівна

Відповідальний за випуск проф. Тульский Г. Г.
Роботу до видання рекомендувала проф. Самойленко Н. М.

В авторській редакції

План 2018 р., поз. 124

Підп. до друку 18.12.2019. Формат 60x84 1/16. Папір офсетний.

Друк цифровий. Гарнітура Times New Roman. Ум. друк. арк. 1,5.

Наклад 50 прим. Зам. № _____. Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ «ХПІ». 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2.

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 5478 від 21.08.2017 р.

Самостійне електронне видання